

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 octobre 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/099003 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **H01M 4/90**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000683

(22) Date de dépôt international : 21 mars 2005 (21.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04 03036 24 mars 2004 (24.03.2004) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ELECTRICITE DE FRANCE** [FR/FR]; 22-30, Avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Parix Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **STEVENS, Philippe** [GB/DE]; Brieger Strasse 12A, 76139 Karlsruhe (DE). **BOEHM, Emmanuelle** [FR/FR]; 3, impasse des Biches, F-33160 St Aubin de Médoc (FR). **BASSAT, Jean-Marc** [FR/FR]; 22, allée de la Harrie, F-33610 Canejan (FR). **MAUVY, Fabrice** [FR/FR]; 2, allée des Pinsons, F-33610 Canejan (FR). **GRENIER, Jean-Claude** [FR/FR]; 225, impasse des Pins, F-33140 Cadaujac (FR).

(74) Mandataires : **DORESSAMY, Clarisse** etc.; Cabinet Plasseraud, 65/67 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDE MATERIAL AND A FUEL CELL ELECTRODE CONTAINING SAID MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU OXYDE ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE LE COMPRENANT

(57) Abstract: The invention relates to an oxide material of general formula (I) $A_{2-x-y}A'_x A''_y M_{1-z} M'_z O_{4+\delta}$, wherein A and A' are independently a metal cation of a group formed by lanthanides and/or alkalis and/or alkaline earths, A'' is a cationic gap, i.e. a cation vacancy A and/or A', M and M' are independently a metal of a group formed by transition metals such as $0 < y < 0.30$, preferably $0 < y = 0.20$; $0 < \delta < 0.25$, preferably $0 < \delta < 0.10$; $0 \leq x = 1$; and $0 \leq z = 1$. An air electrode containing said material and an electric power producing device in the form of a fuel cell provided with at least one electrochemical cell comprising said electrode are also disclosed.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un matériau oxyde de formule générale suivante : $A_{2-x-y}A'_x A''_y M_{1-z} M'_z O_{4+\delta}$, où : A et A' sont indépendamment chacun un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux, est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A', M et M' sont indépendamment chacun un métal appartenant au groupe formé par les métaux de transition, ledit matériau étant tel que $0 < y < 0,30$, de préférence $0 < y \leq 0,20$; $0 < \delta < 0,25$, de préférence $0 < \delta < 0,10$; $0 \leq x \leq 1$; et $0 \leq z \leq 1$. Electrode à air comportant un matériau et dispositif de production d'énergie électrique de type pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant une telle électrode.

WO 2005/099003 A1

MATERIAU OXYDE ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE LE
COMPRENANT

L'invention concerne un nouveau matériau oxyde.
5 L'invention concerne aussi une électrode comprenant un
tel matériau. L'invention concerne enfin un dispositif de
production d'énergie électrique de type pile à
combustible comprenant au moins une cellule
électrochimique comprenant une cathode qui est une telle
10 électrode.

Une pile, ou batterie secondaire telle que cellule
électrochimique, convertit de l'énergie chimique en
énergie électrique. Dans une pile à combustible, de
l'hydrogène issu par exemple de tout combustible à base
15 de carbone tel que du gaz, un produit pétrolier à base du
pétrole, ou du méthanol, est combiné avec de l'oxygène
puisé dans l'air pour produire de l'électricité, de l'eau
et de la chaleur au moyen d'une réaction électrochimique.
Le cœur de la pile à combustible se compose d'une anode,
20 d'une cathode, et d'un électrolyte qui est solide et à
base de céramique. Les ions d'oxygène circulent à travers
l'électrolyte et le courant électrique de la cathode vers
l'anode.

Les SOFC, acronyme de « Solid Oxid Fuel Cell » en
25 anglais pour « pile à oxyde solide », sont des piles à
combustible fonctionnant le plus souvent à haute
température, de l'ordre de 650 à 1000°C. Elles peuvent
êtres utilisées dans des systèmes d'alimentation
stationnaires de grande puissance (250 kW) et de faible
30 puissance (de 1 à 50 kW). Elles sont potentiellement
intéressantes par leur rendement électrique élevé,

(généralement de l'ordre de 50 à 70%), et par l'utilisation de la chaleur qu'elles produisent.

Les matériaux actuels des SOFC fonctionnent à des températures d'environ 900 à 1000°C. Ils sont explicités ci-après. L'électrolyte solide le plus communément utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium ou YSZ (acronyme de « Yttria Stabilized Zirconia » en anglais). L'anode, qui est notamment le siège de la réaction entre H_2 et les anions O^{2-} provenant de l'électrolyte, est le plus couramment un cermet (céramique métallique) du type nickel dispersé dans de la zircone stabilisée (YSZ), éventuellement dopé avec du ruthénium Ru. La cathode qui collecte les charges et qui est le siège de la réduction d'oxygène diffusant ensuite à l'état d'anion O^{2-} à travers l'électrolyte, est le plus couramment à base d'oxyde de structure perovskite tel que le manganite de lanthane dopé au strontium $(La, Sr)MnO_{3\pm\delta}$. Enfin des plaques bipolaires, ou interconnecteurs, sont présentes, en général au nombre de deux, et ont pour rôle de collecter les charges à l'anode et à la cathode, et de séparer les deux gaz, combustible (H_2) et comburant (O_2).

Or le fonctionnement de la pile à une température aussi élevée entraîne de nombreux problèmes, notamment le coût des interconnecteurs et les tenues chimique et surtout mécanique des matériaux en température. C'est pourquoi il a été envisagé de diminuer la température de fonctionnement de la pile autour de 600 - 800°C, ce qui permettrait d'utiliser comme interconnecteurs de l'inconel® (alliage résistant à la chaleur à base de Ni, Cr et Fe) ou des aciers inoxydables. L'électrolyte qui a été envisagé pour remplacer l'YSZ est la cérine dopée à

l'oxyde de gadolinium, $\text{CeO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 (\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})$ de structure fluorine, ou la perovskite LaGaO_3 substituée ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$). L'anode pourrait être à base de chromite de vanadium. Quant à la cathode, divers
 5 matériaux ont été étudiés dont les perovskites de type ABO_3 , et en particulier LaMnO_3 dopé pour une question de bonne tenue mécanique, déficitaires ou non sur le site A, et surtout les perovskites déficitaires en oxygène $\text{ABO}_{3-\delta}$ telle que $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$. Il reste qu'il n'existe pas à
 10 l'heure actuelle de matériau permettant d'utiliser la cathode avec à la fois une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, et un rendement suffisant au point de vue industriel.

15 C'est pour résoudre ces problèmes de l'art antérieur qu'un autre type de matériau oxyde devait être trouvé. C'est ce que réalise le matériau selon l'invention.

20 Le matériau selon l'invention est un matériau oxyde de formule générale suivante :

(1) $\text{A}_{2-x-y}\text{A}'_x\text{A}''_y\text{M}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_{4+\delta}$, où :

A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

25 A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

30 M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

M' est au moins un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

ledit matériau étant tel que

$0 < y < 0,30$, de préférence $0 < y \leq 0,20$;

5 $0 < \delta < 0,25$, de préférence $0 < \delta < 0,10$;

$0 \leq x \leq 2$; et

$0 \leq z \leq 1$.

La formule précédente englobe donc le cas où x est égal à 0 ou à 2, c'est-à-dire le cas de la présence d'un
10 seul cation métallique, et aussi, indépendamment ou non du cas précédent, le cas où z est égal à 0 ou à 1, c'est-à-dire le cas de la présence d'un seul métal.

A' peut représenter plusieurs cations métalliques, et M' peut aussi, indépendamment, représenter plusieurs
15 métaux ; l'homme du métier sait réécrire la formule (1) en fonction du nombre de composants.

La présence d'un coefficient δ de sur stœchiométrie en oxygène de valeur strictement supérieure à 0 contribue avantageusement à la conductivité ionique
20 du matériau.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M et M' sont de valence mixte, c'est-à-dire qu'avantageusement de tels métaux contribuent à la conductivité électronique du matériau.

25 Avantageusement, de tels matériaux selon l'invention présentent une bonne stabilité thermique en composition. Ceci a été montré par mesure ATG (analyse thermogravimétrique sous air), et vérifié par diffraction des rayons X en température, sur deux matériaux selon
30 l'invention qui sont $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. En effet, la mesure du coefficient δ de sur-stoechiométrie en

oxygène par rapport à la température, sur une plage allant de la température ambiante, soit environ 20°C, à 1000°C, ne montre pas d'accident et vérifie que la perte de masse est directement et uniquement proportionnelle à la variation de la teneur en oxygène du matériau.

De façon avantageuse, les lacunes A'' sont réparties en distribution statistique. En effet, des clichés de diffraction électronique obtenus par microscopie électronique à transmission du matériau selon l'invention qu'est $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ ne permettent de relever aucun allongement ou traînée des principales taches (0,0,1), ce qui révèle un ordre parfait selon l'axe c et l'absence d'intercroissances de type Ruddlesden-Popper au sein des empilements $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, confirmant ainsi une telle distribution statistique des lacunes de néodyme.

Par lanthanide, on entend selon l'invention le lanthane La ou un élément du groupe des lanthanides tel que Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou Lu et Y. Par alcalin, on entend selon l'invention un élément hors l'hydrogène du groupe 1 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments. Par alcalino-terreux, on entend selon l'invention un élément du groupe 2 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments. Par métal de transition, on entend selon l'invention un élément des groupes 3 à 14 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments, dont bien sûr les éléments de la période 4 tel que le titane Ti ou le Gallium Ga, les éléments de la période 5 tel que le zirconium Zr ou l'Etain Sn, et les éléments de la période 6 tel que le Tantale Ta ou le Mercure Hg. De préférence

selon l'invention le métal de transition est un élément de la période 4.

Le matériau selon l'invention se caractérise avantageusement par des mesures très fines de rapport(s)
5 (A et/ou A') / (M et/ou M') par microsonde de Castaing (ou EPMA acronyme de « Electron Probe Micro Analysis »), qui permettent de mettre en valeur la structure lacunaire en cation dudit matériau.

Dans un mode de réalisation préféré de
10 l'invention, ledit matériau est tel que :

A et A' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr, le strontium Sr, le calcium Ca, et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, le strontium Sr et le calcium Ca, de façon
15 encore plus préférée le néodyme Nd, et tel que :

M et M' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni et le cuivre Cu, de façon encore plus préférée
20 le nickel Ni.

Dans les cas particuliers selon l'invention où x n'est pas égal à 0 ou à 2, et z n'est pas égal à 0 ou à 1, le nombre de cations de type A est d'au moins deux : A et A', et le nombre de cations de type M est d'au moins
25 deux : M et M'.

Dans un tel cas, de préférence:

A est choisi dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd,

A' est choisi dans le groupe formé par le strontium Sr et le calcium Ca, de façon préférée le calcium Ca,

5 M est choisi dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni, et

M' est choisi dans le groupe formé par le manganèse Mn, le fer Fe, le cuivre Cu ou le cobalt Co, de préférence le cuivre Cu ou le manganèse Mn.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré selon l'invention, le matériau a une structure cristallographique de type K_2NiF_4 , comme représenté par exemple dans "Inorganic Crystal Structures", p 30, de B.G. Hyde et S. Anderson, Wiley Interscience Publication
15 (1988). La structure est ainsi formée de couches d'octaèdres oxygénés MO_6 déplacées les unes par rapport aux autres de $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, des atomes A assurant la cohésion entre les couches et des oxygènes additionnels O_i pouvant s'insérer entre ces couches dans des sites interstitiels
20 vacants.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau selon l'invention possède un coefficient d'échange de surface de l'oxygène, k , supérieur à $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ à 500 °C et à $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à 900 °C pour l'oxygène. La
25 variation dudit coefficient suit une loi d'Arrhénius, ce qui rend aisé le calcul de ce coefficient pour une autre température de la plage de températures qui intéresse l'invention. Cette valeur est généralement difficilement atteinte par les matériaux existants utilisés en pile à
30 combustible.

Dans un mode de réalisation préféré, indépendamment ou non du mode de réalisation précédent, le matériau selon l'invention possède une conductivité électronique σ_e au moins égale à 70 S.cm^{-1} , de préférence au moins égale à 80 S.cm^{-1} , de façon encore plus préférée supérieure à 90 S.cm^{-1} , à 700°C .

Dans un mode de réalisation préféré, indépendamment ou non du mode de réalisation précédent, le matériau selon l'invention possède un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C et $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 900°C . La variation dudit coefficient suit une loi d'Arrhénius, ce qui rend aisé le calcul de ce coefficient pour une autre température de la plage de températures qui intéresse l'invention. Cette valeur est généralement inatteignable par les matériaux existants utilisés en pile à combustible.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau selon l'invention possède un coefficient d'échange de surface de l'oxygène, k , supérieur à $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ à 500°C et à $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à 900°C pour l'oxygène, une conductivité électronique σ_e au moins égale à 70 S.cm^{-1} , de préférence au moins égale à 80 S.cm^{-1} , de façon encore plus préférée supérieure à 90 S.cm^{-1} , à 700°C , et un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C et $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 900°C .

L'invention concerne aussi une électrode comprenant au moins un matériau selon l'invention.

L'invention concerne enfin un dispositif de production d'énergie électrique de type pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide, une

anode, et une cathode qui est une électrode selon l'invention. Ledit dispositif comprend aussi le plus souvent deux interconnecteurs anodique et cathodique. En dehors de la cathode, toutes les autres pièces dudit
5 dispositif sont des éléments connus de l'homme du métier.

Avantageusement, le dispositif selon l'invention permet avec l'utilisation de la cathode selon l'invention avec à la fois une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une bonne stabilité
10 thermique, et un rendement suffisant au point de vue industriel.

L'invention concerne enfin tout procédé de mise en oeuvre d'un tel dispositif.

L'invention concerne aussi l'utilisation de
15 l'électrode selon l'invention en tant qu'électrode de pompe à oxygène servant à la purification de gaz.

Les figures 1 à 3 servent à illustrer l'invention, de manière non limitative, dans des graphes comparatifs.

La figure 1 est un graphe montrant, pour
20 différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs), à différentes températures, la surtension cathodique ΔV en mV en fonction de j (mA/cm^2).

La figure 2 est un graphe montrant, pour
25 différents matériaux (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient de diffusion d'oxygène D^* ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) en fonction de $1000/T$ (K^{-1}), où T est la température.

La figure 3 est un graphe montrant, pour
30 différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient d'échange de

surface de l'oxygène, k (cm.s^{-1}), en fonction de $1000/T$ (K^{-1}), où T est la température.

5

EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Deux matériaux selon l'invention ont été synthétisés : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$, ayant respectivement une valeur de y égale à 0,05 et 0,10. Ces matériaux sont synthétisés par réaction à l'état solide des oxydes Nd_2O_3 et NiO à 1100°C ou par des voies de chimie douce ou de sol-gel à partir par exemple des nitrates de néodyme et nickel en solution. Leur valeur de sur-stoechiométrie est égale respectivement à $\delta = 0,15$ et à $\delta = 0,06$, déterminé par analyse chimique du Ni^{3+} (iodométrie).

On mesure à 700°C leur conductivité électronique σ_e égale respectivement à 100 S.cm^{-1} et 80 S.cm^{-1} . Leur coefficient d'échange de surface pour l'oxygène k est égal respectivement à $5,5.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ et à $1,7.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ à 500°C , et respectivement à $5,5.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ et à $1,7.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à 900°C . Leur coefficient de diffusion de l'oxygène est égal respectivement à $3,2.10^{-9}$ et $5,2.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C et à $3,5.10^{-7}$ et $2,5.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 900°C . Le pourcentage de cations Ni^{3+} à 700°C , déterminé par ATG (analyse thermogravimétrique sous air), est égal respectivement à 35% et à 28%. La variation de stoechiométrie en oxygène dans ce domaine de température, auquel appartient la température de fonctionnement d'une

pile à combustible, est faible et n'a pas d'influence sur le coefficient de dilation thermique qui reste constant et égal à $12.7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

5 Les propriétés électrochimiques de ces deux matériaux selon l'invention ont été évaluées dans un montage à trois électrodes dans une demi-pile du type matériau d'électrode /YSZ/ matériau d'électrode, où la contre électrode et l'électrode de travail sont symétriques, déposées par peinture sur l'électrolyte et
10 recuites à 1100°C pendant 2 heures. L'électrode de référence en platine est placée loin des deux autres électrodes. Le comportement de ce matériau a été analysé dans des conditions proches de celles d'une pile SOFC, c'est-à-dire sous courant et dans une gamme de
15 température de 500 à 800°C . Les surtensions cathodiques mesurées doivent être les plus faibles possibles. Il apparaît, ce qui n'est pas surprenant, qu'elles diminuent fortement avec la température.

La figure 1 est un graphe montrant, pour
20 différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs), à différentes températures, la surtension cathodique ΔV en mV en fonction de j (mA/cm^2).

La surtension cathodique du matériau selon l'invention de composition particulière $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été
25 alors comparée aux surtensions cathodiques de matériaux traditionnels (LSM) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, et LSF ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$), à partir de données issues de la littérature (M. Krumpelt et al, Proceedings European SOFC Forum (Lucerne 2002), Ed. J. Huilsmans, vol. 1, p.215. La figure 1 présente des
30 courbes indiquant, pour les matériaux testés, à diverses températures, la surtension cathodique en mV en fonction

de la densité de courant j (mA/cm²) passant à travers de la cellule. On y voit que de façon très avantageuse les performances du matériau selon l'invention $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sont meilleures que celles de ces matériaux utilisés.

5 La figure 2 est un graphe montrant, pour différents matériaux (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient de diffusion d'oxygène D^* (cm².s⁻¹) en fonction de $1000/T$ (K⁻¹), où T est la température. Chaque courbe est une droite. Les
10 deux matériaux selon l'invention sont $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. Le matériau comparatif est $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, c'est-à-dire un matériau avec une sur stœchiométrie en oxygène mais sans lacune cationique. On voit que dans la plage de températures intéressante pour l'invention, les matériaux
15 selon l'invention ont généralement, à l'erreur de mesure près, un coefficient D^* plus élevé, et donc plus intéressant. La figure 2 représente aussi la droite indiquant le D^* minimum, ou D^*_{\min} , selon l'invention.

 La figure 3 est un graphe montrant, pour
20 différents matériaux (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient d'échange de surface de l'oxygène, k (cm.s⁻¹) en fonction de $1000/T$ (K⁻¹), où T est la température. Chaque courbe est une droite. Les deux matériaux selon l'invention sont
25 $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. Le matériau comparatif est $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, c'est-à-dire un matériau avec une sur stœchiométrie en oxygène mais sans lacune cationique. On voit que dans la plage de températures intéressante pour l'invention, les matériaux selon l'invention ont un
30 coefficient k plus élevé, et donc plus intéressant. La

figure 3 représente aussi la droite indiquant le D^* minimum, ou D^*_{\min} , selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Matériau oxyde de formule générale suivante :

5 (1) $A_{2-x-y}A'_xA''_yM_{1-z}M'_zO_{4+\delta}$, où :

A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

10 A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

15 M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

M' est au moins un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

ledit matériau étant tel que

$0 < y < 0,30$, de préférence $0 < y \leq 0,20$;

20 $0 < \delta < 0,25$, de préférence $0 < \delta < 0,10$;

$0 \leq x \leq 1$; et

$0 \leq z \leq 1$.

25 2. Matériau oxyde selon l'une des revendications précédentes tel que :

A et A' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr, le strontium Sr, le calcium Ca, et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, le strontium Sr et le calcium Ca, de façon
30 encore plus préférée le néodyme Nd, et tel que :

M et M' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni et le cuivre Cu, de façon encore plus préférée le nickel Ni.

3. Matériau oxyde selon l'une des revendications précédentes tel que :

A est choisi dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, et

A' est choisi dans le groupe formé par le strontium Sr et le calcium Ca, de façon préférée le calcium Ca,

et tel que :

M est choisi dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni, et

M' est choisi dans le groupe formé par le manganèse Mn, le fer Fe, le cuivre Cu ou le cobalt Co, de préférence le cuivre Cu ou le manganèse Mn.

4. Matériau selon l'une des revendications précédentes ayant une structure cristallographique de type K_2NiF_4 .

5. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant un coefficient d'échange de surface de l'oxygène, k, supérieur à $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ à 500 °C et à $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à 900 °C pour l'oxygène.

6. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant une conductivité électronique σ_e au moins égale à 70 S.cm^{-1} , de préférence au moins égale à 80 S.cm^{-1} , de façon encore plus préférée supérieure à 90 S.cm^{-1} , à 700°C .

7. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C et $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 900°C .

8. Electrode comprenant au moins un matériau tel que défini dans l'une des revendications précédentes.

9. Dispositif de production d'énergie électrique de type pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide, une anode, et une cathode qui est une électrode telle que définie à la revendication précédente.

10. Utilisation d'une électrode telle que définie à la revendication 8 en tant qu'électrode de pompe à oxygène servant à la purification de gaz.

1/2

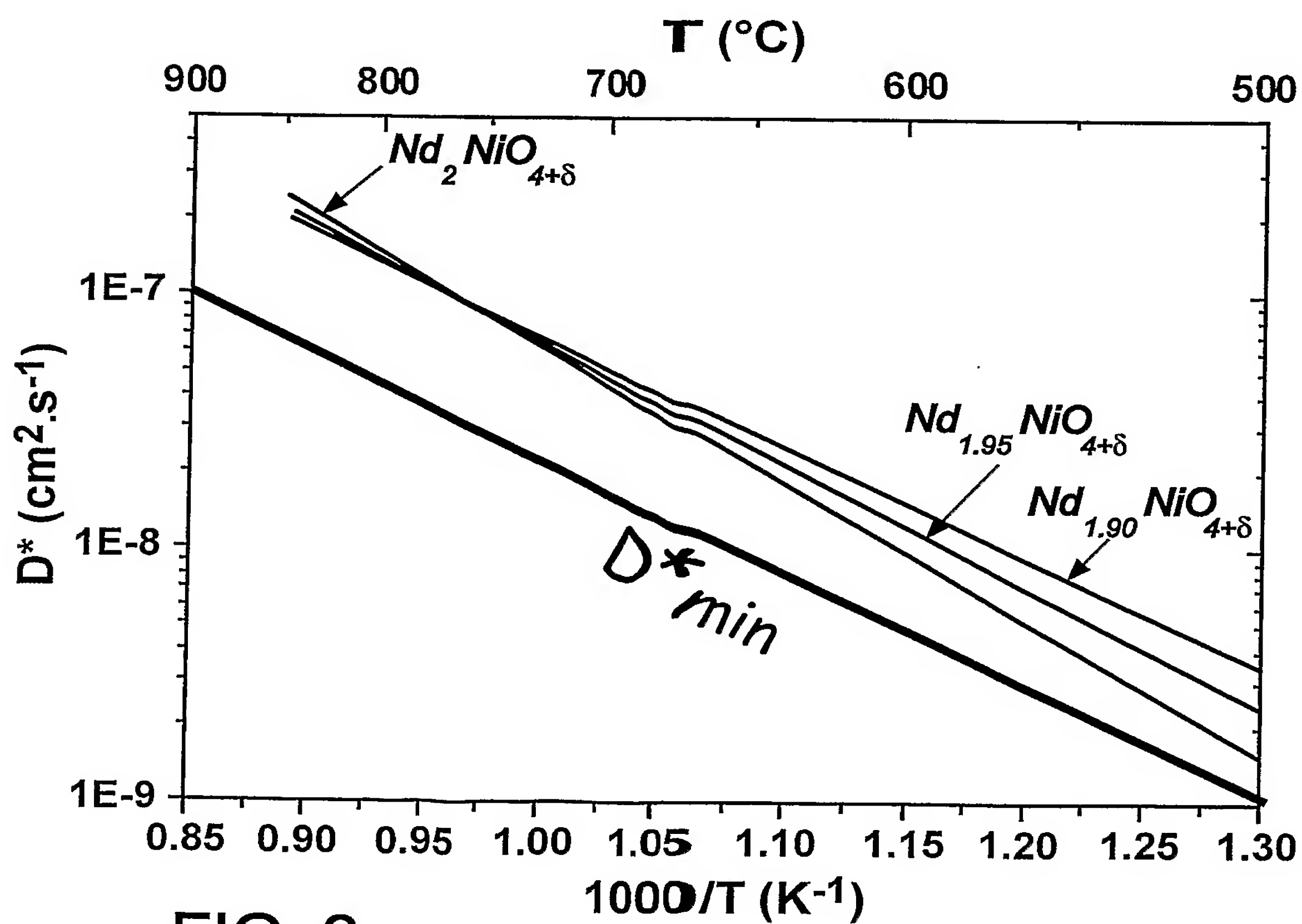
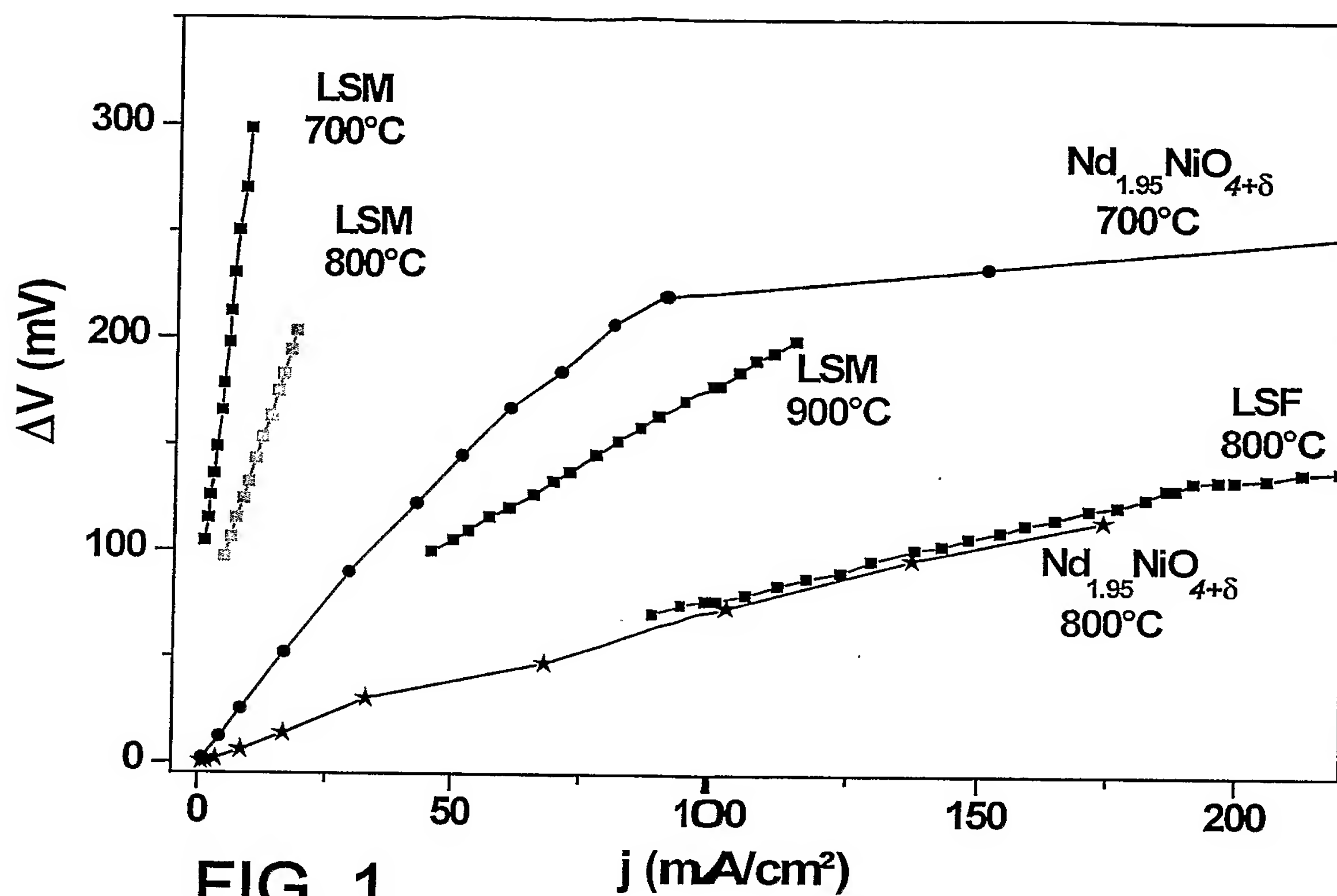
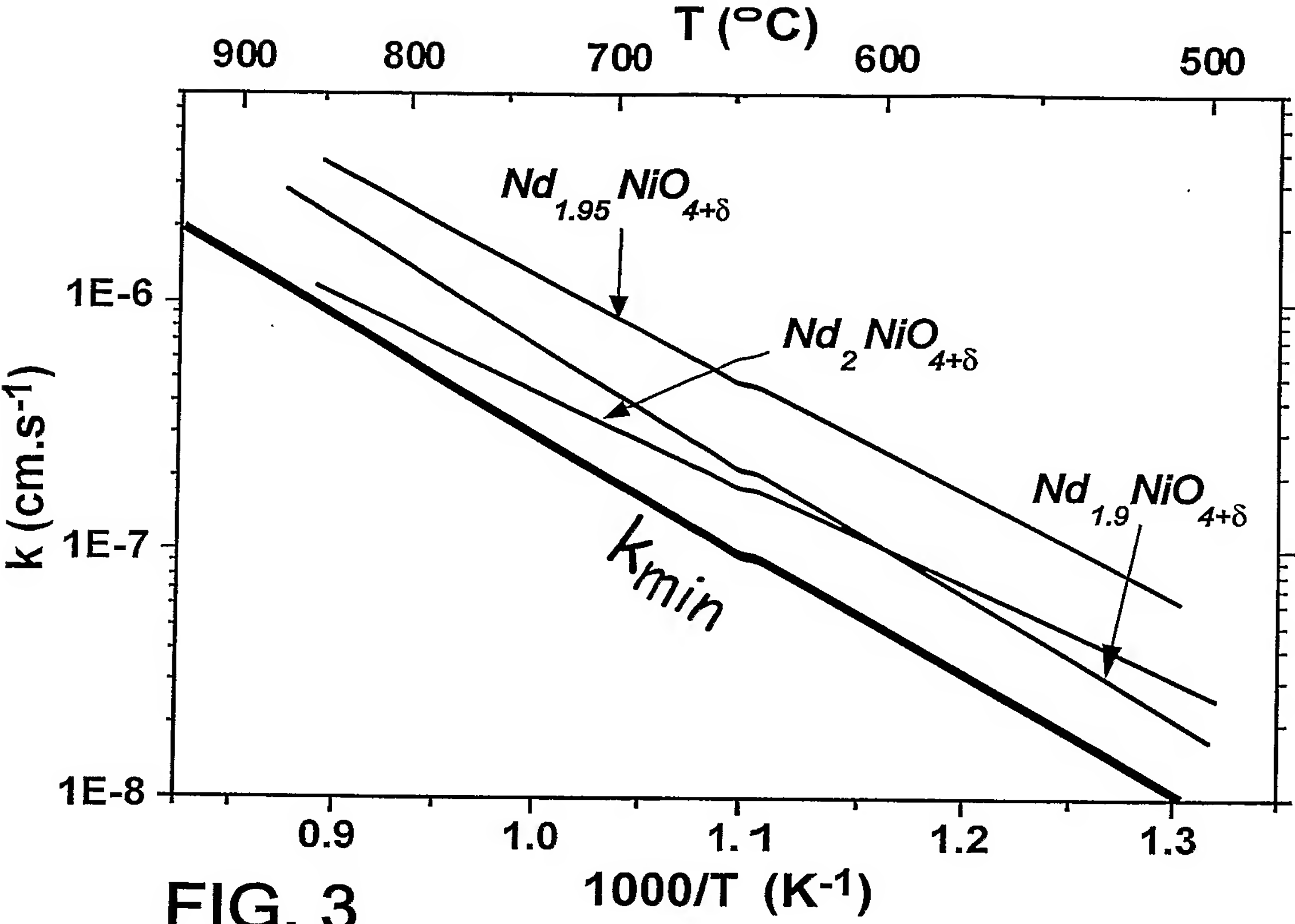


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M4/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 03/081686 A (FUNAHASHI RYOJI ; NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN (JP); SHIKANO MASAHIR) 2 October 2003 (2003-10-02) tables 3,4 | 1-10 |
| A | <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2000-127349 XP002303153 & CN 1 234 291 A (UNIV NANJING CHEM) 10 November 1999 (1999-11-10) abstract</p> <p>-----</p> <p>-/--</p> | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000683

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>HOR P-H ET AL: "The Study of the Stripe Phase $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ by electrochemical doping"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, November 2000 (2000-11), pages 1743-1746, XP004316067 ISSN: 0921-4534 page 1744, paragraph 2</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>HOR P-H ET AL: "A Study of the 15K Superconducting Transition in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, November 2000 (2000-11), pages 1585-1586, XP004316009 ISSN: 0921-4534 the whole document</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>HONMA T ET AL: "Superconductivity and charge redistribution under high pressure in the underdoped $\text{La}_{1.916}\text{Sr}_{0.084}\text{CuO}_4$"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, November 2000 (2000-11), pages 1933-1934, XP004316140 ISSN: 0921-4534 the whole document</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>PADALIA ET AL.: SUPERCONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 11, no. 12, 1998, pages 1381-1385, XP001184095 the whole document</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>LASCIALFARI ET AL.: PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 68, no. 10, 2003, pages 104524/1-104524/4, XP002303152 the whole document</p> <p>-----</p> | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000683

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03081686 | A | 02-10-2003 | JP 2003282964 A | 03-10-2003 |
| | | | EP 1492171 A1 | 29-12-2004 |
| | | | WO 03081686 A1 | 02-10-2003 |
| CN 1234291 | A | 10-11-1999 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000683

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M4/90

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | WO 03/081686 A (FUNAHASHI RYOJI ; NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN (JP); SHIKANO MASAHIR) 2 octobre 2003 (2003-10-02) tableaux 3,4 | 1-10 |
| A | ----- DATABASE WPI Section Ch, Week 200012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2000-127349 XP002303153 & CN 1 234 291 A (UNIV NANJING CHEM) 10 novembre 1999 (1999-11-10) abrégé ----- -/-- | 1-10 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Koessler, J-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000683

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>HOR P-H ET AL: "The Study of the Stripe Phase $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ by electrochemical doping"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, novembre 2000 (2000-11), pages 1743-1746, XP004316067 ISSN: 0921-4534 page 1744, alinéa 2</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>HOR P-H ET AL: "A Study of the 15K Superconducting Transition in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, novembre 2000 (2000-11), pages 1585-1586, XP004316009 ISSN: 0921-4534 le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>HONMA T ET AL: "Superconductivity and charge redistribution under high pressure in the underdoped $\text{La}_{1.916}\text{Sr}_{0.084}\text{CuO}_4$"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 341-348, novembre 2000 (2000-11), pages 1933-1934, XP004316140 ISSN: 0921-4534 le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>PADALIA ET AL.: SUPERCONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 11, no. 12, 1998, pages 1381-1385, XP001184095 le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-10 |
| A | <p>LASCIALFARI ET AL.: PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 68, no. 10, 2003, pages 104524/1-104524/4, XP002303152 le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-10 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000683

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 03081686 | A | 02-10-2003 | JP 2003282964 A | 03-10-2003 |
| | | | EP 1492171 A1 | 29-12-2004 |
| | | | WO 03081686 A1 | 02-10-2003 |
| ----- | | | | |
| CN 1234291 | A | 10-11-1999 | AUCUN | |
| ----- | | | | |